

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/066179 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 487/22 //**  
(C07D 487/22, 259:00, 209:00, 209:00, 209:00, 209:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014825

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Dezember 2004 (30.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 001 457.4 8. Januar 2004 (08.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056  
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GESSNER, Thomas

[DE/DE]; Gundolfstr.1, 69120 Heidelberg (DE). **EBERT,  
Sophia** [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 53, 68165  
Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;  
67056 Ludwigshafen (DE).

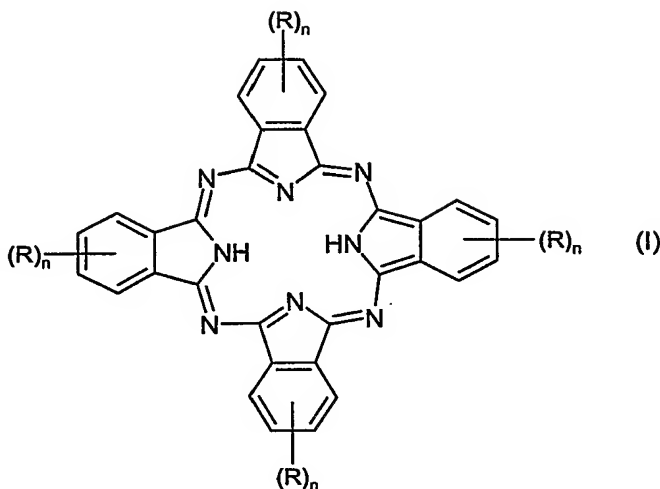
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

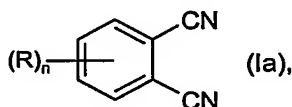
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING PHTHALOCYANINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALOCYANINEN



(57) **Abstract:** A method is disclosed for preparing metal-free phthalocyanines having the formula (I) by reaction of an ortho-phthalodinitrile of formula (Ia) in an inert solvent having a boiling temperature of at least 120 °C (under normal pressure) in the presence of ammonia. In formulae I and Ia, the variable n can take the value of 1, 2, 3 or 4 and the radicals R denote a five- or six-membered saturated, nitrogen-containing heterocyclic ring that is optionally substituted by one or two C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl groups, the heterocyclic ring being bonded to the benzene ring by a nitrogen atom in the ring; the heterocyclic ring may further contain one or two additional nitrogen atoms or an additional oxygen or sulphur atom. The method is characterised in that the reaction is performed in the presence of an alkaline metal hydroxide or alkaline metal carbonate.



(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel (I) durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak, wobei in Formel (I) bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten

stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.

WO 2005/066179 A1



ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

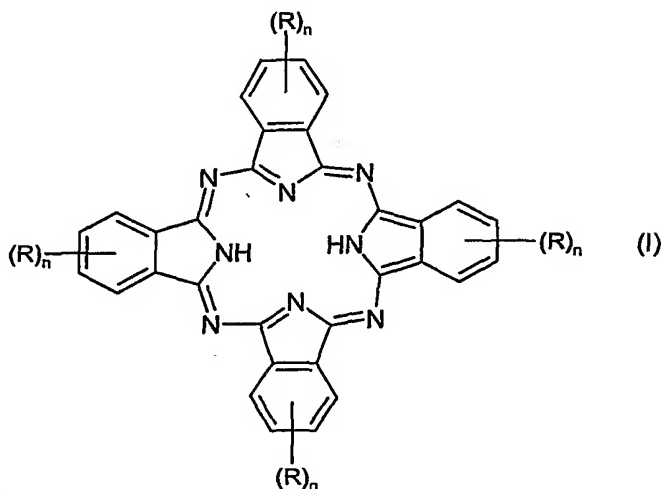
**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

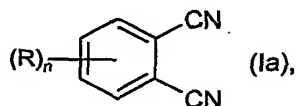
## Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninen

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I



- 10 durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia



- 15 in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak,

- 20 wobei in Formel I bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann,

- 25 welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.

- Die Herstellung von metallfreien Phthalocyanin erfolgt in der Regel in einem hochsiedenden Lösungsmittel ausgehend von Isoindolenindiimin, wie etwa in der Schrift US 3,509,146 beschrieben, oder ausgehend von o-Phthalodinitril oder Isoindolenindiimin in Gegenwart einer Base, beispielsweise Ammoniak, wie etwa in P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna und L. Weinberger, J. Heterocyclic Chem. 7 (1970), 1403 - 1405 ausgeführt.

Die Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I in Anlehnung an die Herstellverfahren, wie sie in den zuvor genannten Schriften dargelegt sind, führt jedoch zu unbefriedigenden Ausbeuten. So konnte beispielsweise das 1(4),8(11),15(18), 22(25)-Tetra(3-methylpiperidino)-phthalocyanin ausgehend von 3-(3-Methylpiperidino)-phthalodinitril nach der Vorschrift von P. J. Brach et al. zwar in hoher Reinheit, aber nur in einer geringen Ausbeute von 37 % erhalten werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem metallfreie Phthalocyanine der Formel I in hoher Reinheit und Ausbeute hergestellt werden können. Diese Aufgabe wurde durch das eingangs beschriebene Verfahren gelöst.

Bei den Resten R der Formeln I und Ia handelt es sich um gegebenenfalls mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen substituierte fünf- oder sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige heterocyclische Ringe, welche über ein geeignetes Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden sind und noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten können.

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R um gegebenenfalls mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierte sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige heterocyclische Ringe, welche über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden sind und noch ein weiteres Stickstoffatom enthalten können.

Beispiele solcher heterocyclischen Ringe sind Pyrrolidin-1-yl, 2- oder 3-Methylpyrrolidin-1-yl, 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrolidin-1-yl, Pyrazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylpyrazolidin-1-yl, Imidazolidin-1-yl, 2-, 3-, 4- oder 5-Methylimidazolidin-1-yl, Oxazolidin-3-yl, 2-, 4- oder 5-Methyloxazolidin-3-yl, Isoxazolidin-2-yl, 3-, 4- oder 5-Methylisoxazolidin-2-yl, Piperidin-1-yl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperidin-1-yl, wie 2-, 3-, 4-Methyl- oder -Ethylpiperidin-1-yl, 2,6-Dimethylpiperidin-1-yl, Piperazin-1-yl, 4-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Alkyl)piperazin-1-yl, wie 4-Methyl- oder 4-Ethylpiperazin-1-yl, Morpholin-4-yl, Thiomorpholin-4-yl oder Thiomorpholin-4-yl-S,S-dioxid ab.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei R um mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierte Piperidin-1-yl- oder Piperazin-1-yl-Reste.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>- bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen als mögliche Substituenten der heterocyclischen Ringe sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Hept-3-yl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

15 Grundsätzlich ist verfahrensgemäß die Verwendung von Mischungen von verschiedenen Verbindungen der Formel Ia möglich, welche sich jeweils in den Werten von n und/oder der chemischen Natur ihrer Reste R und/oder deren relativen Positionen zu den Nitrilgruppen des Phthalodinitrils voneinander unterscheiden.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel Ia jedoch um eine Reinverbindung mit gegebenem Wert der Variablen n, wobei für n gleich 2, 3 oder 4 die Reste R vorzugsweise identisch sind.

20

Besonders bevorzugt nimmt in Formel I bzw. Ia die Variable n den Wert 1 an.

25 Erwähnt sei in diesem Zusammenhang noch, dass nicht nur für chemisch verschiedene Reste R sondern auch im letzteren, bevorzugten Fall identischer Reste R die resultierende Verbindung der Formel I aus einem Gemisch von Stellungsisomeren bestehen kann. Dies wird in den nachfolgenden Beispielen (vgl. "B) Umsetzung in n-Butylglykol") exemplarisch ausgeführt.

30 Als inerte Lösungsmittel kommen alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik für die Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen bekannten Lösungsmittel in Frage sofern sie eine Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) besitzen.

Bevorzugt setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, den Mono- und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)ethern der zuvor genannten Diole, 2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethanol und 3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropanol. Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste der Mono- und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)ether der ge-

nannten Diole sowie der 2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethanole und 3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino-  
propanole kommen in Betracht Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-  
Butyl, tert.-Butyl. Bei den Alkylresten handelt es sich im Falle der Mono- und Diether in  
der Regel um Methyl oder n-Butyl, im Falle der Aminoalkohole um Methyl. Vorteilhaft  
5 finden die Monoether der genannten Diole und 3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropanole Ver-  
wendung.

Bei der Auswahl eines spezifischen Lösungsmittels aus der zuvor genannten Gruppe  
ist natürlich zusätzlich die Maßgabe zu beachten, dass es eine Siedetemperatur von  
10 wenigstens 120°C besitzen muss.

Besonders bevorzugt sind n-Butylglykol und 3-Dimethylamino-propanol.

Als Alkalimetallhydroxid oder Alkalimetallcarbonat finden bevorzugt Natriumhydroxid,  
15 Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, besonders bevorzugt Natrium-  
hydroxid und Kaliumcarbonat Verwendung.

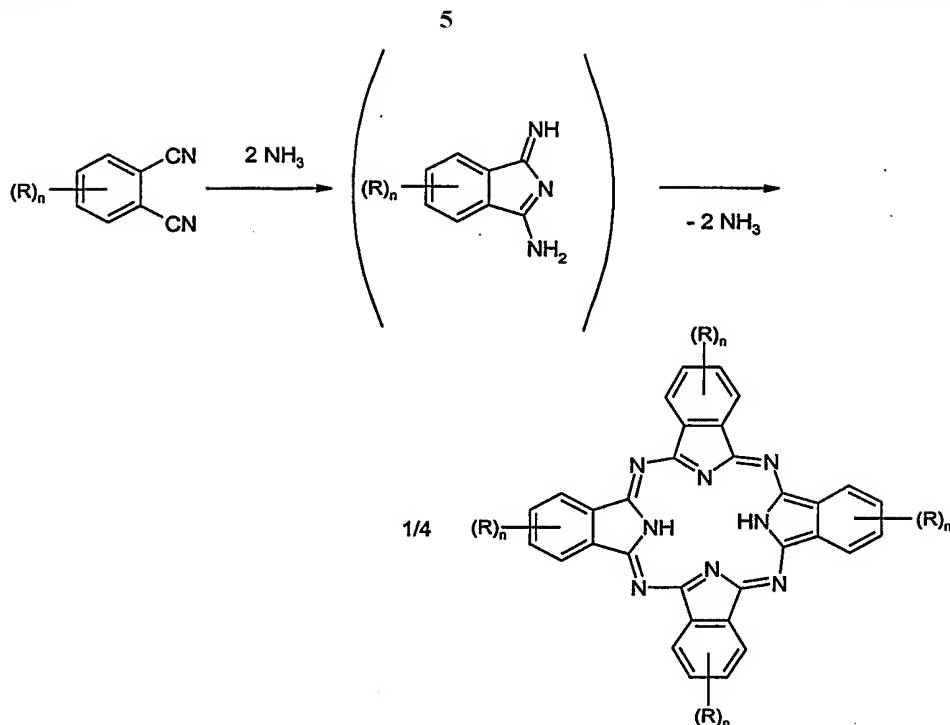
Verfahrensgemäß wird üblicherweise eine der genannten Basen zugesetzt, es können  
jedoch auch Mischungen aus zwei oder mehreren Basen Verwendung finden.  
20

Der Anteil der Base oder Basenmischung beträgt üblicherweise 0,5 bis 10 mol-%, vor-  
zugsweise 1 bis 6 mol-%, bezogen auf die Molzahl der Verbindung der Formel Ia.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird üblicherweise in gängigen Reaktoren mit ent-  
sprechenden Rührvorrichtungen sowie gegebenenfalls die Durchmischung verbes-  
sernden Einbauten, wie etwa Strömungsbrechern, durchgeführt.  
25

Der Ammoniak wird üblicherweise mit konstantem Volumenstrom am Boden des Reak-  
tors in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Eichung der pro Zeiteinheit dosierten  
30 Ammoniakmenge kann hierbei mittels üblicher Methoden, z.B. durch Auffangen in ver-  
dünnter Essigsäure und anschließende Titration, vorgenommen werden.

Die Menge an Ammoniak beträgt vorzugsweise mindestens zwei Moläquivalente bezo-  
gen auf die Molzahl an Verbindung der Formel Ia, da davon ausgegangen wird, dass  
35 der Ammoniak entsprechend der nachfolgenden chemischen Gleichung katalytisch  
wirkt:



Die Dauer der Ammoniakeinleitung liegt üblicherweise bei mehreren Stunden. Als Ori-  
 entierungshilfe können hierbei die im Labormaßstab seitens der Anmelderin durchge-  
 5 führten Versuche dienen. Beispielsweise wurde sowohl in einem 500-ml-Rundkolben  
 mit Blattrührer als auch in einem 2-l-Reaktor mit Scheibenrührer und Strömungs-  
 brechern die Mindestmenge von zwei Moläquivalenten Ammoniak nach einer Gesamt-  
 einleitungsdauer von 9 Stunden (2 Stunden während der Aufheizphase und 7 Stunden  
 bei Endtemperatur) erreicht, wobei die Eingasung getaucht am Boden des Kolbens  
 10 bzw. Reaktors erfolgte.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise zwischen 140 und 170°C, doch lässt sich  
 die für ein spezifisches, inertes Lösungsmittel am besten geeignete Reaktionstempera-  
 tur vom Fachmann in einfacher Weise durch routinemäßige Vorversuche ermitteln.  
 15 Beispielsweise wurden in Versuchen der Anmelderin mit den Lösungsmitteln 3-  
 Dimethylaminopropanol und n-Butylglykol die größten Ausbeuten bei Reaktionstempe-  
 raturen von etwa 150 °C und 160°C respektive ermittelt.

Das Verhältnis von Verbindung der Formel Ia (Molzahl) zu inertem Lösungsmittel (Vo-  
 20 lumen) liegt üblicherweise bei etwa zwei Mol zu einem Liter, kann jedoch im Einzelfall  
 sowohl über- als auch unterschritten werden.

Beispiele:

Herstellung von 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetra-(3-methylpiperidino)-phthalocyanin:

5 A) Umsetzung in 3-Dimethylaminopropanol:

225.3 g (1.00 mol) 3-(3-Methylpiperidino)-phthalodinitril wurden in 500 ml 3-Dimethylaminopropanol bei Raumtemperatur unter Rühren (150 U/min) in einem 2-l-Planschliffkessel eingetragen. Anschließend gab man 4.85 g (0.035 mol; 3.5 mol-%) 10 Kaliumcarbonat zu. Insgesamt 34.1 g (2.00 mol) Ammoniak wurden in die Reaktionsmischung über ein Tauchrohr 9 Stunden (2h während der Aufheiz- und 7h während der Reaktionsphase) lang mit einem Volumenstrom von ca. 83 ml/min eingegast, wobei die Reaktionsmischung auf eine Endtemperatur von 150°C erhitzt und 15 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde. Danach kühlte man die schwarze Reaktionslösung 15 auf 50°C ab und versetzte innerhalb von 2 Stunden unter Rühren mit 1000 ml Methanol, um den beim Abkühlen entstandenen Feststoff vollständig auszufällen. Die Suspension wurde eine Stunde lang bei 50°C nachgerührt, dann auf Raumtemperatur gekühlt und über eine Nutsche filtriert. Der Filterkuchen wurde erst mit 800 ml Methanol, dann mit 1000 ml Wasser gewaschen und schließlich trockengesaugt.

20

Nach dem Trocknen bei 60°C im Vakuum wurde ein schwarzes Pulver in einer Ausbeute von 170.4 g (70 % d.Th. bezogen auf die Reinsubstanz) erhalten.

Eine dreimal aus 3-Dimethylaminopropanol und einmal aus n-Butylglykol umkristallisierte Probe war praktisch analysenrein. Die Elementaranalyse ergab:

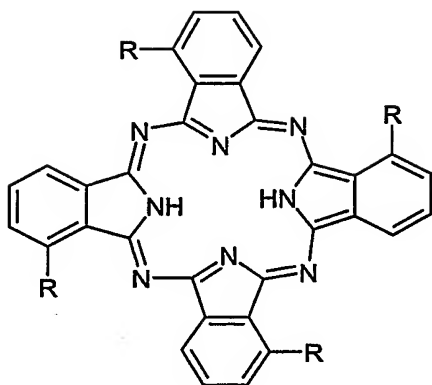
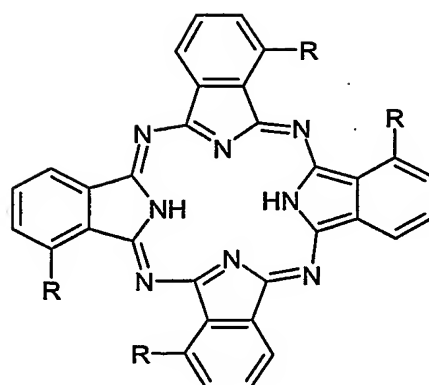
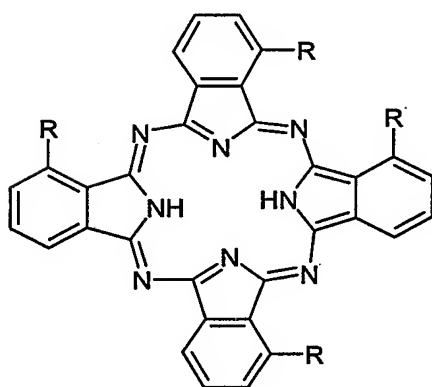
25

$C_{56}H_{62}N_{12}$	ber.	C 74.47%	H 6.92%	N 18.61%
(903.2 g/mol)	gef.	C 74.8%	H 6.9%	N 18.2%

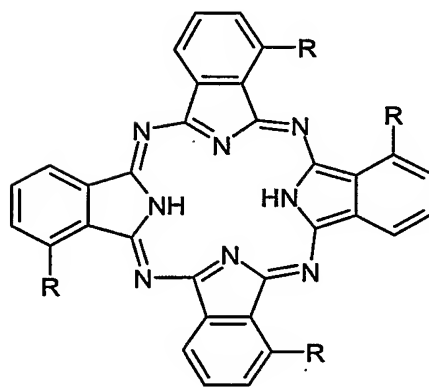
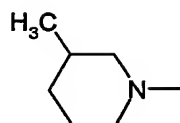
30 B) Umsetzung in n-Butylglykol:

Wurde anstelle des 3-Dimethylaminopropanols für die Umsetzung als inertes Lösungsmittel n-Butylglykol verwendet und als Endtemperatur 160°C eingestellt (bei ansonsten unveränderten übrigen Parametern gegenüber der Versuchsführung gemäß 35 A)), so erhielt man vergleichbare Ausbeuten und Reinheiten an dem gewünschten Produkt, welches (wie auch gemäß A) als Mischung verschiedener Stellungsisomerer der nachfolgenden Strukturen vorlag:



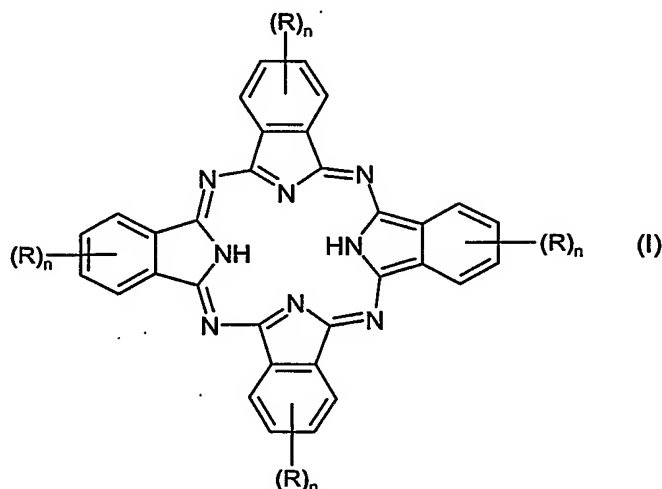
C<sub>4h</sub>D<sub>2h</sub>C<sub>2v</sub>

R =

C<sub>s</sub>

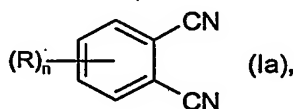
## Patentansprüche

## 1. Verfahren zur Herstellung von metallfreien Phthalocyaninen der Formel I



5

durch Umsetzung eines ortho-Phthalodinitrils der Formel Ia



10

in einem inerten Lösungsmittel mit einer Siedetemperatur von wenigstens 120°C (unter Normaldruck) in Gegenwart von Ammoniak,

15

wobei in Formel I bzw. Ia die Variable n Werte von 1, 2, 3 oder 4 annehmen kann und die Reste R einen gegebenenfalls mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen substituierten fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder Alkalimetallcarbonats durchgeführt wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, den Mo-

no- und Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)ethern der zuvor genannten Diole, 2-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethanol und 3-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropanol.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als inertes Lösungsmittel 3-Dimethylaminopropanol oder n-Butylglykol verwendet werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhydroxid oder Alkalimetallcarbonat Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat verwendet werden.
- 10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass n in den Formeln I und Ia den Wert 1 annimmt.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R einen mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierten sechsgliedrigen gesättigten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bezeichnen, der über ein Ringstickstoffatom an den Benzolring gebunden ist und der noch ein weiteres Stickstoffatom enthalten kann.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R einen mit ein oder zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierten Piperidin- oder Piperazinring bezeichnen, der über das Ringstickstoffatom bzw. eines der beiden Ringstickstoffatome an den Benzolring gebunden ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014825

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/22

//C07D487/22, 259:00, 209:00, 209:00, 209:00, 209:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P. J. BRACH ET AL: "Improved Synthesis of Metal-free Phthalocyanines" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, vol. 7, 1970, pages 1403-1405, XP002325080 cited in the application the whole document	1-3
A	US 3 509 146 A (LESTER WEINBERGER ET AL) 28 April 1970 (1970-04-28) cited in the application the whole document	1
A	EP 0 663 427 A (FUJI ELECTRIC CO., LTD) 19 July 1995 (1995-07-19) examples 1-4	1
A	US 2 413 191 A (PALMER FRED SHANK ET AL) 24 December 1946 (1946-12-24) examples 1-3,5	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2005

Date of mailing of the international search report

02/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014825

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3509146	A	28-04-1970	DE	1770779 A1		13-01-1972
			GB	1232241 A		19-05-1971
EP 0663427	A	19-07-1995	JP	3158831 B2		23-04-2001
			JP	7207183 A		08-08-1995
			DE	69526465 D1		29-05-2002
			DE	69526465 T2		08-08-2002
			EP	0663427 A2		19-07-1995
			US	5591555 A		07-01-1997
			US	5585483 A		17-12-1996
			US	5824800 A		20-10-1998
US 2413191	A	24-12-1946	NONE			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014825

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/22  
 //(C07D487/22, 259:00, 209:00, 209:00, 209:00, 209:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	P. J. BRACH ET AL: "Improved Synthesis of Metal-free Phthalocyanines" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Bd. 7, 1970, Seiten 1403-1405, XP002325080 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3
A	US 3 509 146 A (LESTER WEINBERGER ET AL) 28. April 1970 (1970-04-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	EP 0 663 427 A (FUJI ELECTRIC CO., LTD) 19. Juli 1995 (1995-07-19) Beispiele 1-4	1
A	US 2 413 191 A (PALMER FRED SHANK ET AL) 24. Dezember 1946 (1946-12-24) Beispiele 1-3,5	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3509146	A	28-04-1970	DE	1770779 A1	13-01-1972
			GB	1232241 A	19-05-1971
EP 0663427	A	19-07-1995	JP	3158831 B2	23-04-2001
			JP	7207183 A	08-08-1995
			DE	69526465 D1	29-05-2002
			DE	69526465 T2	08-08-2002
			EP	0663427 A2	19-07-1995
			US	5591555 A	07-01-1997
			US	5585483 A	17-12-1996
			US	5824800 A	20-10-1998
US 2413191	A	24-12-1946	KEINE		